

УДК 543.70 : 541.572.54 : 546.791.6

ЗАВИСИМОСТЬ pH МАКСИМАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ U(VI) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИСТИРОЛ-2-АМИНО-АЗО-2'-ОКСИБЕНЗОЛА ОТ КОНСТАНТ ГИДРОЛИЗА ИОНА МЕТАЛЛА И КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП СОРБЕНТОВ

© 2005 г. О.В. Кичигин

Курский институт экологической безопасности

Исходя из данных о ступенчатых константах гидролиза UO_2^{2+} и константах диссоциации функциональных групп производных полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензола теоретически рассчитаны значения pH максимального образования комплексов, определяющих интервалы pH оптимальной сорбции металла полимерными сорбентами.

ВВЕДЕНИЕ

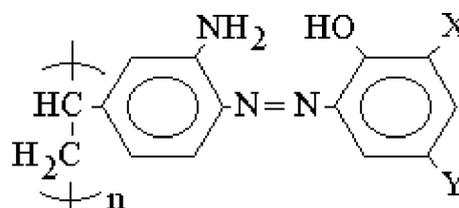
Актуальность использования полимерных хелатных сорбентов для концентрирования и выделения ионов металлов из объектов сложного состава в настоящее время не вызывает сомнений. Внимание исследователей к хелатообразующим сорбентам обусловлено их высокой избирательностью и эффективностью использования при концентрировании и выделении ионов металлов из растворов сложного состава [1-3]. Комплексообразующие свойства полимерных хелатных сорбентов (ПХС) зависят, главным образом, от структуры введенных в полимерную матрицу функционально-аналитических групп (ФАГ) и условий взаимодействия с ними элементов. Однако в выборе и применении хелатных сорбентов все еще преобладает эмпирический подход, недостаточно разрабатываются теоретические и методологические основы хелатообразования, целенаправленного синтеза и применения сорбентов.

Сложность изучения полимерных сорбентов и образуемых ими комплексов состоит в том, что в водных растворах органические лиганды, а также ионы металлов образуют множество форм, способных взаимодействовать по разным схемам, вследствие чего в растворах возникают разнообразные продукты реакции комплексообразования. Избирательность действия комплексообразующих лигандов нельзя понять без выяснения причин, в каких интервалах pH возможно взаимодействие их функциональных групп с различными ионами металлов.

Цель данной работы заключалась в попытке теоретического расчета интервала pH оптимальной сорбции урана ПХС исходя из данных о ступенчатых константах гидролиза иона металла и диссоциации комплексообразующих лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Ниже представлен фрагмент структуры ПХС, содержащий в качестве ФАГ о-амино-азо-о'-окси-комплексообразующую группу. Полимерные хелатные сорбенты и их названия в соответствии с введенными заместителями даны в табл. 1.



Представленные сорбенты были синтезированы и очищены в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН и имели квалификацию "х. ч.". Общие принципы и методика синтеза описаны в работе [1].

Исходные растворы UO_2^{2+} с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 0,01 М HNO_3 . Рабочие растворы готовили разбавлением исходных. В качестве фотометрического реагента для определения урана (VI) использовали арсенazo III. Необходимую кислотность растворов устанавливали добавлением 0,1-1,0 М растворов HNO_3 или NaOH. pH растворов контролировали иономером И-130 с точностью $\pm 0,05$ ед. pH. Все реактивы соответствовали марке "ч. д. а."

Условия сорбции (pH) исследовали по методике [2]. Опыты проводили в растворах объемом 25 мл, содержащих 50 мкг элемента и 50 мг сорбента. Величины pH_{opt} определяли графически из зависимости $R, \% - pH$, где R – степень сорбции. Определение

Изученные полимерные хелатные сорбенты

№ сорбента	Название сорбента	Заместители	
		-X	-Y
1	Полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензол	-H	-H
2	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол	-H	-Cl
3	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфо кислота	-H	-SO ₃ H
4	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	-H	-NO ₂
5	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфо кислота	- SO ₃ H	-Cl
6	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота	- SO ₃ H	- SO ₃ H
7	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфо кислота	- SO ₃ H	-NO ₂

рK_д кислотных групп сорбентов было проведено в работе [4] методом потенциометрического титрования и расчетным способом по уравнению Гендерсона-Гассельбаха.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В аналитической химии известно немало работ, в которых устанавливается корреляционная зависимость рН максимального комплексообразования от констант гидролиза ионов металлов и констант диссоциации некоторых групп мономерных органических реагентов. Но, не принижая значения таких работ, необходимо заметить, что интерпретация экспериментальных данных всегда связана с установлением химизма комплексообразования, чаще всего усложненного многими побочными процессами, затрудняющими исследование основной реакции. Кроме того, практически отсутствуют работы, касающиеся исследования отмеченных аспектов комплексообразования с участием органических лигандов, принадлежащих полимерным молекулам.

Если двухзарядный ион, способный гидролизываться по двум ступеням, при взаимодействии с органическим лигандом замещает один ион водорода, а остальные связи имеют координационную природу $HL + Me^{2+} = MeL^+ + H^+$,

то рН_{max} комплексообразования определяется зависимостью [5]

$$\sigma_1 h^3 - (\eta_1 + \sigma_1 \eta_2) h - 2\eta_2 = 0, \quad (2)$$

где $\sigma_1 = K_{1д}^{-1}$, $\eta_1 = K_{1г}$, $\eta_2 = K_{1г} K_{2г}$, $K_{1д}$ – константа диссоциации лиганда $HL = L^- + H^+$, $K_{1г}$, $K_{2г}$ – ступенчатые константы гидролиза Me^{2+} , h – концентрация $[H]^+$. Варьированием в широком интервале значений $K_{1г}$ и $K_{2г}$ рассчитаны [5] значения рН_{max} комплексообразования двухзарядных ионов металлов с мономерными окра-

шенными органическими реагентами. Полученные результаты позволяют нам дать количественную оценку смещения рН_{max} при изменении кислотных свойств органических лигандов, принадлежащих полимерным молекулам и гидролиза ионов металлов.

Так, при соотношении $pK_{1д} > pK_{1г}$, $pK_{1д} > pK_{2г}$ уравнение (2) переходит в $\sigma_1 h^3 - \sigma_1 \eta_2 h = 0$ или $K_{1д}^{-1} h^3 - K_{1д} K_{1г} K_{2г} = 0$, откуда $pH_{max} = 0,5(pK_{1г} + pK_{2г})$, т.е. значения рН_{max} определяются только обеими ступенчатыми константами гидролиза и не зависят от констант диссоциации лиганда. Увеличение $pK_{1г}$ или $pK_{2г}$ на единицу смещает положение рН_{max} в более щелочную область на 0,5 ед. рН.

При замещении одного атома водорода в молекуле H₂L комплексообразование может быть представлено схемой



Теоретические исследования комплексообразования с участием мономерных органических реагентов показали [5], что образующиеся по схеме (4) комплексы имеют значения рН_{max}, определяемые зависимостью

$$\sigma_2 h^4 - (\sigma_2 \eta_2 + \sigma_1 \eta_1 + 1) h^2 - (2\sigma_1 \eta_2 + 2\eta_1) h - 3\eta_2 = 0. \quad (5)$$

При условии $pK_{1д} \geq pK_{2г}$, $pK_{2г} > pK_{1г}$, $pK_{2д} > pK_{2г}$ уравнение (5) переходит в

$$\sigma_2 h^4 - \sigma_2 \eta_2 h^2 = 0, \quad (6)$$

где $\sigma_2 = K_{2д}^{-1}$, откуда

$$pH_{max} = 0,5(pK_{1г} + pK_{2г}). \quad (7)$$

Из уравнений (6, 7) следует, что в этом случае обе константы диссоциации не оказывают влияния на положение рН_{max}, которое определяется только ступенчатыми константами гидролиза, и увеличение каждой из них на один порядок смещает рН_{max} в ще-

Результаты расчета pH_{max} комплексов U (VI) с ПХС ($pK_{1r}=5,0$; $pK_{2r}=6,2$; $n=1$)

№ ПХС	pK_{OH}	pH_{max} (теоретические)		pH_{opt} (экспериментальные)
		Комплекс I	Комплекс II	
1	7,88	5,6	7,04	5,6-7,1
2	7,55	5,6	6,83	5,6-6,9
3	6,99	5,6	6,60	5,6-6,8
4	6,87	5,6	6,54	5,7-6,8
5	7,67	5,6	6,94	5,7-7,0
6	7,33	5,6	6,77	5,6-6,8
7	7,19	5,6	6,70	5,6-7,0

лочную область на 0,5.

Если в реакцию вступает гидролизованный ион металла, который входит и в состав комплекса, то такой процесс может быть представлен схемой $MOH^+ + HL = MOHL + H^+$, (8)

и pH_{max} определяется уравнением [5]

$$2\sigma_1 h^3 + (1 + \sigma_1 \eta_1) h^2 - \eta_2 = 0. \quad (9)$$

Анализ таких систем показывает, что если $pK_{1d} > pK_{1r}$, то $pH_{max} = 0,5(pK_{1d} + pK_{2r})$, (10)

т.е. pH_{max} не зависит от первой константы гидролиза, а увеличение pK_{1d} и pK_{2r} на единицу приводит к увеличению pH_{max} на 0,5 ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по установлению оптимальных условий сорбции элементов (pH оптимальное) приведены в табл. 2. В качестве примера влияние кислотности среды на сорбцию урана сорбентами №№ 5-7 показано на рис. 1.

Определение числа вытесненных при сорбции протонов “n” позволяет установить факт участия ФАГ в комплексообразовании. Количество протонов определено при обсчете кривых зависимости “степень извлечения элемента – pH ” [2], где по величине тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс вычислено “n”. Результаты приведены на рис. 2. Во всех случаях выделяется один ион H^+ .

По результатам определения статической емкости сорбентов по иону Na^+ и потенциометрического титрования рассчитаны константы кислотно-основной ионизации ФАГ сорбентов. Интерпретация кривых потенциометрического титрования проведена в работе [4] (табл. 3). Согласно данным о ступенчатых константах ионизации всех исследуемых сорбентов, азо-группа находится в депротонированном, оксигруппа в неионизованном, а аминогруппа в протонированном состоянии.

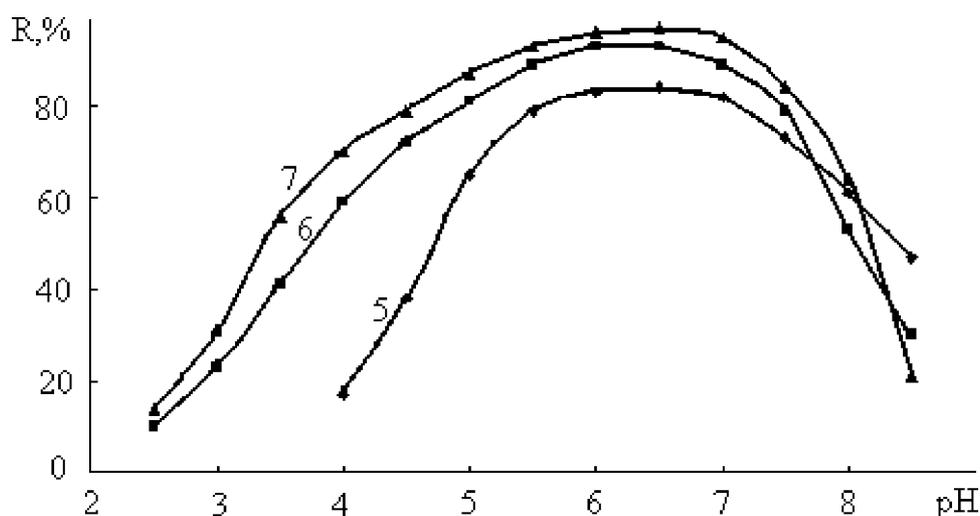


Рис. 1. Зависимость степени хелатообразования урана с сорбентами №№ 5-7 от pH среды (цифры у кривых соответствуют номерам ПХС в табл. 1).

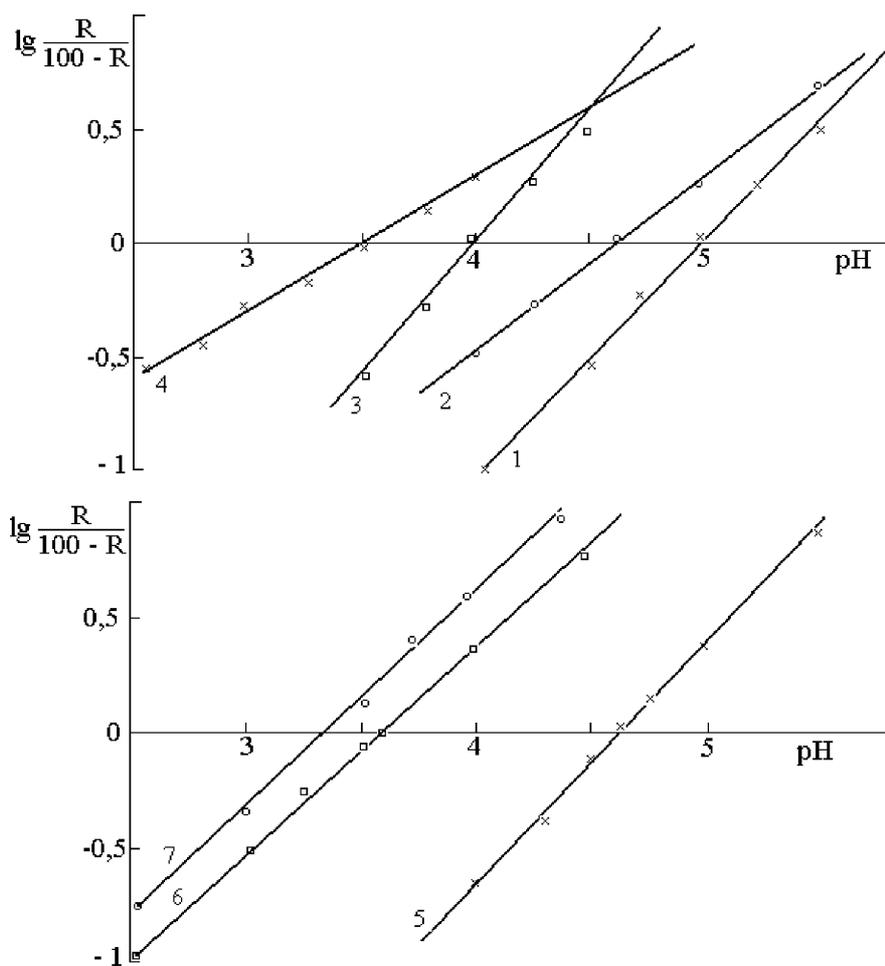


Рис. 2. Определение числа вытесняемых при комплексообразовании протонов (цифры у кривых соответствуют номерам ПХС в табл. 1).

Для иона UO_2^{2+} предложены [6] pK_{1r} 5,0; pK_{2r} 6,2. Учитывая эти значения констант гидролиза условиям комплексообразования соответствует неравенство: $pK_{1r} < pK_{2r} < pK_{1d} < pK_{2d}$.

Так как комплексообразование уранил-ионов наблюдается в слабых кислых средах, то можно считать, что в реакцию вначале вступают негидролизованые ионы металлов, а затем гидролизованные ионы

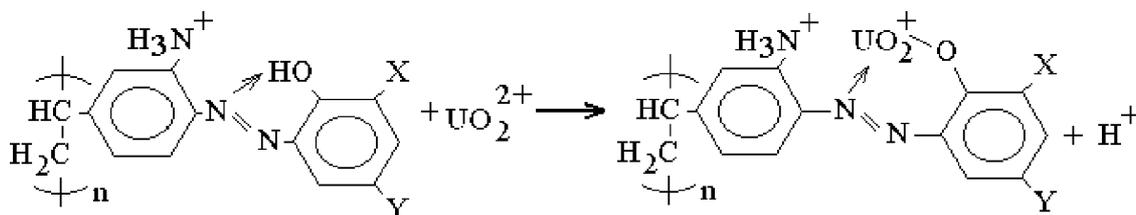


Схема I

Комплекс I

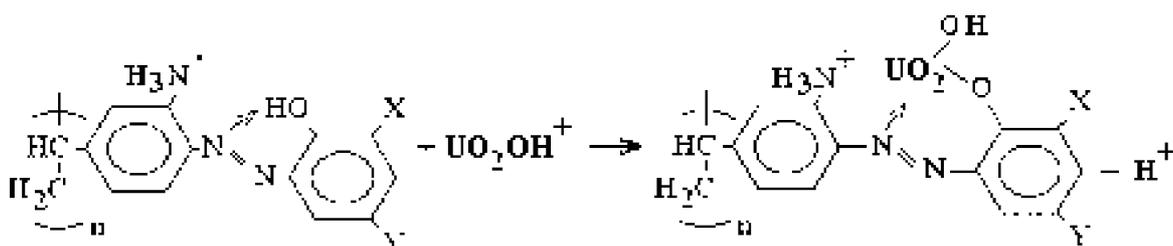


Схема II

Комплекс II

рК диссоциации кислотно-основных групп исследуемых сорбентов

№ п/п	Заместители		рК			Титруемые группы
	X	Y	рК _n	графическое	расчетное	
1	-	-	рК _{ОН}	7,87	7,88	гидроксогруппа
2	-	Cl	рК ₁ рК ₂ рК ₃	4,80 7,53 8,53	4,82 ± 0,08 7,55 ± 0,04 8,54 ± 0,07	протон азогруппы гидроксогруппа аминогруппа
3	-	SO ₃ H	рК ₁ рК ₂ рК ₃ рК ₄	4,00 6,07 7,00 8,00	4,05 ± 0,05 6,06 ± 0,04 6,99 ± 0,06 8,02 ± 0,07	протон азогруппы сульфогруппа гидроксогруппа аминогруппа
4	-	NO ₂	рК ₁ рК ₂ рК ₃	4,74 6,87 8,46	4,81 ± 0,09 6,87 ± 0,03 8,47 ± 0,05	протон азогруппы гидроксогруппа аминогруппа
5	SO ₃ H	Cl	рК ₁ рК ₂ рК ₃	4,33 7,59 9,19	4,35 ± 0,05 7,67 ± 0,05 9,19 ± 0,03	протон азогруппы и сульфогруппа ¹ гидроксогруппа аминогруппа
6	SO ₃ H	SO ₃ H	рК ₁ рК ₂ рК ₃ рК ₄	4,00 5,80 7,33 9,38	4,02 ± 0,07 5,82 ± 0,07 7,33 ± 0,06 9,38 ± 0,01	протон азогруппы и сульфогруппа ² сульфогруппа гидроксогруппа аминогруппа
7	SO ₃ H	NO ₂	рК ₁ рК ₂ рК ₃ рК ₄	4,33 5,87 7,20 9,23	4,35 ± 0,11 5,90 ± 0,06 7,19 ± 0,03 9,21 ± 0,03	протон азогруппы сульфогруппа гидроксогруппа аминогруппа

^{1,2} - Первый скачок на кривой титрования обусловлен депротонизацией азогруппы и сульфогруппы, имеющими близкие значения рК_д.

металлов. Следовательно, комплексообразование тогда может протекать вначале по схеме I, а затем (при рН > 6,2) по схеме II с вытеснением одного протона:

Для расчетов рН_{max} комплексов I нами были использованы приведенные выше формулы (2, 3), а для комплексов II - формулы (9, 10). Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Уранил-ион вытесняет один ион водорода из лиганда, поэтому совпадение с теоретическими расчетами дает основание для подтверждения образования комплексов I и II, где образуется в хелате шестичленный цикл. Комплексообразование с вовлечением аминогруппы маловероятно, т.к. осаждение уранила происходит заметно ранее, чем диссоциация протонированной аминогруппы.

Полученные величины рН_{max} образования комплексов урана с исследуемыми лигандами довольно

строго определяют (ограничивают) интервал рН_{опт} сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании величин констант диссоциации функциональных групп сорбентов и литературных данных о гидролизе ионов урана (VI) были рассчитаны рН_{max} комплексообразования по различным схемам, которые позволяют обосновать химизм процессов сорбции. Рассчитанные нами величины рН_{max} выхода комплексов четко определяет начало интервала рН_{опт} сорбции. Все величины рН_{max} хорошо укладываются в интервалы рН_{опт} сорбции. То есть, именно величины рН_{max}, рассчитанные нами исходя из величин ступенчатых рК_г ионов металлов и рК_д ФАГ ПХС по приведенным закономерностям и определяют область оптимальных рН хемосорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др.* Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. 190 с.
2. *Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И.Б. и др.* Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. 200 с.
3. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.П.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 с.
4. *Кичигин О.В., Басаргин Н.Н.* Физико-химическое исследование комплексообразования меди (II), кобальта (II) и никеля (II) полимерными сорбентами и их применение в анализе объектов окружающей среды. Курск: Изд-во КГПУ, 2001. 134 с.
5. *Салихов В.Д.* // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2101-2112.
6. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гиролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.